

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P. V. n° 972.992

Classification internationale



1.396.054

C 08 f

**Polymères cireux à bas point de fusion et procédé pour leur préparation.**

Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 30 avril 1964, à 14<sup>h</sup> 22<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré par arrêté du 8 mars 1965.**

**(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 de 1965.)**

**(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 mai 1963, sous le n° 277.445, aux noms de MM. James Edwin GUILLET et Harry Wesley COOVER Jr.)**

La présente invention se rapporte à certaines cires synthétiques et à leur préparation à partir de poly-alpha-oléfines cristallines. Elle concerne, plus particulièrement, des cires synthétiques caractérisées par une bonne dureté, une bonne ténacité, un bas point de fusion et des caractéristiques de faible viscosité à l'état fondu de sorte qu'elles peuvent facilement être utilisées pour l'application d'enduits. Sous l'un de ses aspects particuliers, l'invention se rapporte à des résines synthétiques émulsionnables préparées à partir de poly-alpha-oléfines cristallines.

La cire de carnauba a été largement utilisée dans diverses formules d'enduit parce qu'elle associe une faible viscosité à l'état fondu à de bonnes caractéristiques de dureté, mais elle présente l'inconvénient d'être une cire naturelle, c'est-à-dire difficile à obtenir avec des propriétés constantes. De plus la cire de carnauba est une matière relativement coûteuse. On a préparé des cires synthétiques à titre de substituts de la cire de carnauba, mais elles n'ont pas donné toute satisfaction. Par exemple ces cires montrent souvent des viscosités élevées à l'état fondu et/ou des points de fusion élevés ce qui en rend difficile l'utilisation dans certaines applications d'enduits, en particulier, quand il est désirable de disposer d'une matière coulant facilement, pouvant être appliquées sous forme d'enduit à des températures inférieures.

Les cires synthétiques formées de polyéthylène de petite masse moléculaire ont été utilisées de manière croissante comme substituts de la cire de carnauba en raison de leurs caractéristiques de dureté qui sont généralement comparables à celle de cette cire. Toutefois, en général, ces cires de polyéthylène ont une viscosité à l'état fondu relativement élevée. On peut produire des cires de polyéthylène par simple polymérisation de l'éthylène jusqu'à ce qu'on obtienne un polymère de masse moléculaire relativement petite et de caractère cireux ou par polymérisation de l'éthylène jusqu'à une masse plus élevée, c'est-à-dire à l'état plastique, suivie de traitement thermique du poly-

mère de masse moléculaire élevée pour réduire celui-ci à la valeur désirée. On obtient d'autres cires par réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par le procédé de Fischer-Tropsch. On obtient également des cires hydrocarbonées à partir de résidus de distillation provenant du raffinage des pétroles. Cependant ces cires sont caractérisées par des points de fusion très bas et sont généralement molles et aisément rayées.

Au brevet français 1.209.914, demandé le 10 février 1958, on a décrit, notamment, certaines cires synthétiques extrêmement dures, fondant à haute température, que l'on obtient par traitement thermique d'un polypropylène très cristallin et de grande masse moléculaire. Les produits cireux que l'on obtient présentent une masse moléculaire moyenne qui est comprise entre 1 000 et 8 000, un indice d'acidité pratiquement nul, une densité au moins égale à 0,90, un point de ramollissement d'au moins 130 °C et une dureté supérieure à celle de la cire de carnauba. Ces cires ne sont pas émulsionnables et sont caractérisées par un point de fusion élevé et par une très grande dureté, qui sont associés à une faible viscosité de fusion. Toutefois, pour de nombreuses applications d'enduisage, les points de fusion de ces cires sont trop élevés. Par exemple, certaines encres d'imprimerie utilisées sur papier ont tendance à une altération de leur couleur à des températures supérieures à 150 °C. De plus, le maintien d'un produit fondu à des températures supérieures à 150 °C pendant des périodes prolongées provoque souvent l'oxydation de la cire ce qui produit une odeur désagréable et la détérioration des propriétés physiques des enduits. De plus les enduits préparés à partir des cires de polypropylène tendent à devenir cassants si on les conserve pendant des périodes prolongées à des températures élevées.

Il est, par conséquent, évident qu'une importante amélioration technique serait apportée par une classe de cires synthétiques nouvelles extrêmement dures, ayant des points de fusion inférieurs à 150 °C,

généralement inférieurs à 110 °C environ et, de plus, des caractéristiques de faible viscosité à l'état fondu, ce qui permettrait de les utiliser avec facilité dans les opérations d'enduisage et analogues. Des procédés de préparation de ces cires synthétiques représenteraient également un progrès technique significatif.

Ainsi, la présente invention se propose de fournir des cires synthétiques nouvelles ayant des caractéristiques de dureté élevées et associant cette dureté élevée à une faible viscosité à l'état fondu, qui est une des qualités principales de la cire de carnauba.

Elle se propose de fournir des cires synthétiques nouvelles ayant des points de fusion inférieurs à celui des cires de polypropylène sans sacrifier les caractéristiques de faible viscosité à l'état fondu qui sont désirables dans de nombreuses applications d'enduisage, lesdites cires étant émulsionnables ou non-émulsionnables et compatibles avec nombre de cires naturelles ou synthétiques dont on dispose actuellement, possédant des caractéristiques exceptionnelles qui les rendent particulièrement propres à titre d'adhésifs thermoplastiques et exigeant un refroidissement moins rapide que les cires de polypropylène en donnant des pellicules tenaces de sorte qu'elles peuvent être appliquées en couches plus épaisses tout en conservant un degré élevé de dureté.

Elle se propose également de fournir un procédé de préparation de ces cires synthétiques rivalisant du point de vue économique avec la cire de carnauba et dont les propriétés sont égales à celles de la cire de carnauba quant à leurs caractéristiques usuelles et supérieures sous de nombreux aspects, tels que, par exemple, la constance de la qualité et la dureté.

Enfin, elle se propose de fournir un procédé d'utilisation des poly-alpha-oléfines cristallisées sous forme cireuse ayant une extrême dureté, tout en montrant des points de fusion comparables à ceux de la cire de carnauba ce qui permet de les utiliser dans la plupart des appareils usuels d'enduisage à l'état fondu.

Les cires cristallines suivant l'invention sont constituées par des copolymères de 1-butène ou de propylène avec une alpha-monooléfine à chaîne droite aliphatique différente contenant au moins trois atomes de carbone, ledit polymère ayant une densité inférieure à 0,93, un point de fusion inférieur à 150 °C, un indice d'acide sensiblement nul et une masse moléculaire supérieure à environ 3000 mais ne dépassant pas environ 8 000.

Les cires polymères nouvelles selon l'invention peuvent être obtenues par traitement thermique d'un polymère hydrocarboné cristallin constitué par un copolymère de 1-butène ou de propylène avec une alpha-monooléfine aliphatique à chaîne droite contenant au moins trois atomes de carbone, ledit polymère hydrocarboné cristallisé présentant une masse moléculaire d'au moins 20 000, de préférence, au moins 50 000 et une densité inférieure à 0,93. Cette modification thermique peut être effec-

tuée par chauffage du polymère hydrocarboné cristallisé en l'absence d'air à une température comprise entre 250° et 500 °C environ, pendant une durée ne dépassant pas dix jours et suffisante pour réduire la masse moléculaire à une valeur supérieure à environ 3 000 mais ne dépassant pas environ 8 000. Il est également possible dans des conditions de polymérisation contrôlées, comme on le verra dans la suite, de faire directement la synthèse des cires polymères selon l'invention à partir des monomères susdits.

Pendant des années la polymérisation des alpha-oléfines telles que le propylène et le 1-butène à l'aide de catalyseurs à radicaux libres n'a donné que des huiles visqueuses sans utilité en tant que cires. Toutefois, on a mis au point des catalyseurs donnant des compositions solides plastiques d'un poids moléculaire plus élevé à partir de ces monomères. Ces catalyseurs comprennent des catalyseurs ioniques constitués par des combinaisons de métaux-alcoyle avec des halogénures des métaux de transition comme, par exemple, les combinaisons aluminium-triéthyle et tétrachlorure de titane et aluminium-triisobutyle et tétrachlorure de titane, ou des oxydes métalliques comme l'oxyde de chrome ou de molybdène sur un support constitué par de l'alpha-alumine ou de la silice-alumine. Quand on chauffe ces polymères solides de masse moléculaire élevée dans l'air à des températures élevées, par exemple 180 °C ou plus, ils sont rapidement ramenés à l'état d'huiles visqueuses brun foncé. De plus, le polypropylène cristallisé ayant une densité de 0,90 au moins et un poids moléculaire d'au moins 20 000, chauffé à des températures d'environ 300° à 450 °C, forme une cire à point de fusion élevé, c'est-à-dire supérieur à 150 °C, généralement allant jusqu'à 170 °C environ. Il était ainsi impossible de prévoir que les polymères décrits ici pourraient être modifiés par voie thermique avec formation de cires ayant une dureté élevée, une bonne ténacité et des caractéristiques de faible viscosité à l'état fondu, tout en possédant des points de fusion généralement bas, c'est-à-dire inférieurs à 150 °C et généralement à 110 °C.

Une autre caractéristique inattendue de l'invention est le fait que les résines utilisées dans l'invention peuvent être thermiquement modifiées à partir d'un polymère hydrocarboné cristallin présentant une masse moléculaire d'au moins 20 000, de préférence 50 000, en une cire présentant une masse moléculaire supérieure à 3 000 mais ne dépassant pas 8 000 sans aucun changement de cristallinité, c'est-à-dire en conservant la configuration de la résine. En général, le craquage d'un hydrocarbure conduit à des réarrangements de structure aboutissant à la formation de graisses et analogues.

Une autre caractéristique importante de l'invention est le fait que les cires polymères nouvelles décrites ici n'ont pas tendance à devenir cassantes par maturation à des températures élevées, comme les cires antérieures, telles que le polypropylène.

Ainsi une cire de polypropylène de faible viscosité devient cassante au bout de quarante-deux minutes seulement à 80 °C alors qu'une cire copolymère de 1-butène et de propylène contenant 40 % en poids de propylène ne devient pas cassante même au bout de 120 heures à 80 °C.

Les polymères cireux selon l'invention sont exceptionnels encore d'un autre point de vue. Ainsi ils manifestent un retard à la cristallisation ou la solidification que ne montrent pas les autres cires polyoléfiniques. Selon la quantité de 1-butène contenue dans un copolymère de polypropylène et de 1-butène, par exemple, la vitesse de solidification ou de cristallisation peut varier de quelques fractions de seconde à environ 180 secondes. Ainsi obtient-on un adhésif thermoplastique intéressant dans la fabrication des boîtes en carton par exemple.

Les résines de masse moléculaire élevée qui sont thermiquement modifiées selon la mise en œuvre de l'invention avec formation de cires très intéressantes peuvent être les résines hydrocarbonées cristallisées normalement solides quelconques préparées à partir des alpha-mono-oléfinés désirées. Plus particulièrement, ce sont des copolymères cristallins de 1-butène ou de propylène avec des alpha-monooléfinés différents contenant au moins trois atomes de carbone. La nature cristalline de ces polymères peut être révélée par l'analyse aux rayons X ou l'insolubilité dans l'hexane, par exemple. Des copolymères propres à la mise en œuvre de l'invention sont les copolymères du propylène ou du 1-butène l'un avec l'autre ou avec des alpha-monooléfinés aliphatiques à chaîne droite différents contenant au moins 3 et, de préférence, 3 à 12 atomes de carbone. Ces copolymères peuvent contenir des quantités variables des alpha-oléfinés à l'aide desquelles ils sont préparés. Toutefois, les copolymères polypropylène-butène qui sont les plus intéressants contiennent généralement environ 5 à 60 %, de préférence environ 10 à 60 % en poids de 1-butène. Les copolymères du propylène avec des alpha-monooléfinés aliphatiques à chaîne droite différents supérieures au 1-butène, c'est-à-dire comprenant au moins 5 et, généralement, 5 à 12 atomes de carbone qui sont les plus intéressants contiennent environ 5 à 60 %, de préférence, environ 10 à 60 % des alpha-monooléfinés supérieures. En général les copolymères du butène avec les alpha-monooléfinés aliphatiques à chaîne droite supérieures, c'est-à-dire contenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 5 à 12, qui contiennent environ 5 % à 40 % en poids de 1-butène, donnent des résultats satisfaisants.

Les polymères hydrocarbonés cristallins utilisés dans le procédé de modification thermique selon l'invention doivent également avoir des masses moléculaires d'au moins 20 000, de préférence 50 000, jusqu'à 1 000 000 environ et plus et des densités inférieures à 0,93 (ASTM D 1505). En raison de la difficulté à déterminer les masses

moléculaires absolues, on utilise souvent les viscosités inhérentes de la résine ou de la cire dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C pour indiquer la masse moléculaire. Un procédé type pour la détermination des viscosités inhérentes est décrit dans « Journal of Polymer Science », vol. 26, p. 227 (1957). Une masse moléculaire de 20 000 correspond à une viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C d'environ 1. Pour obtenir les cires polymères selon l'invention, il est important d'utiliser des résines ayant des densités inférieures à 0,93 dans la modification thermique, étant donné que les résines de densité supérieure ne donnent pas ces cires. En général, ces résines ont des densités d'au moins 0,86 et souvent de 0,92 environ à moins de 0,93. Comme on l'a dit les densités des polymères indiquées ici peuvent être déterminées par la méthode D 1505 de l'American Society for Testing Materials.

Le traitement thermique selon l'invention est effectué en l'absence d'air. Ceci peut être obtenu en opérant sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte, tel que de l'azote ou autre, en masse ou en présence d'un diluant approprié comme l'hexane, l'essence minérale, le benzène, le xylène, etc., dans une gamme de températures comprises entre 250° et 500 °C environ et, de préférence, entre 300 et 450 °C. La durée du chauffage varie largement entre quelques minutes et plusieurs heures selon des facteurs variables comme la température utilisée dans la gamme susdite, ainsi que la masse moléculaire du polymère soumis à la modification, la masse moléculaire désirée du produit d'environ 3 000 à 8 000, ce qui correspond à une viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C de plus de 0,2 à 0,5 environ ainsi que de variables analogues. Ainsi, la masse moléculaire du produit cireux peut être modifiée en faisant varier la température ou la durée du chauffage, les températures supérieures et les durées prolongées conduisant à des produits de masse moléculaire inférieure. Il s'ensuit que la durée du chauffage, dans un cas particulier, dépend de la corrélation des diverses variables et est déterminée par la masse moléculaire du produit, étant donné que le chauffage est terminé quand la masse moléculaire est supérieure à environ 3 000, mais ne dépasse pas environ 8 000. La masse moléculaire du produit ne doit pas descendre au-dessous de 3 000, ce qui nuirait à la ténacité des enduits formés à l'aide de ces cires. On notera de plus que le traitement thermique, quand il s'étend sur une période supérieure à 10 heures ou est effectué à une température supérieure à celle spécifiée ci-dessus conduit à la formation de graisses et d'huiles de petite masse moléculaire.

Les cires polymères cristallines selon l'invention sont caractérisées par des points de fusion inférieurs à 150 °C environ, généralement supérieurs à 80 °C environ et souvent compris entre 110° et 125 °C environ, des densités inférieures à 0,93,

généralement de l'ordre de 0,86 à 0,92 environ et des masses moléculaires supérieures à 3 000 environ et allant jusqu'à 8 000 environ, de préférence de 3 500 à 8 000 environ, et des indices d'acide sensiblement nuls. Les viscosités à l'état fondu des cires polymères selon l'invention sont comprises entre 500 et 50 000 cPs environ à 190 °C; ces cires ont généralement une dureté élevée (valeurs de pénétration ASTM D5-52 avec charge de 250 g à 25 °C) normalement inférieures à 4, bien que, si on le désire, la valeur de la dureté puisse être augmentée, par exemple, jusqu'à environ 14 en augmentant la quantité de 1-butène polymérisé dans un copolymère cireux. La dureté au duromètre dépasse généralement D50. Les points de fusion indiqués dans la présente description correspondent à la température à laquelle la cristallinité disparaît complètement d'après la détermination à l'aide d'un appareil à point de fusion au stade chaud utilisant des prismes de Nicol pour l'examen de l'échantillon. C'est un procédé bien connu des techniciens en polymères.

Les cires selon l'invention peuvent être préparées en chauffant d'une manière quelconque désirée dans un appareil approprié, et la préparation peut être effectuée d'une manière continue ou par charges séparées. Ainsi, on peut chauffer les poly-alpha-oléfinés fortement cristallines présentant une masse moléculaire supérieure à 20 000 en masse sous azote ou autre gaz inerte ou sous vide jusqu'à ce que la masse atteigne un poids moléculaire moyen supérieur à environ 3 000 et allant jusqu'à 8 000 environ comme il a été dit. De même, le chauffage peut être effectué dans un réacteur à circulation, par exemple un réacteur tubulaire, ou peut être effectué au sein d'un solvant hydrocarboné inerte, par charges séparées ou dans un procédé continu à circulation.

Comme on l'a fait remarquer, on peut faire directement la synthèse des cires polymères nouvelles selon l'invention à partir du ou des monomères polymérisables désirés. Le rapport molaire préféré de l'halogénure d'aluminium à l'halogénure de titane peut varier entre 0,1/1 à 12/1 environ. La polymérisation peut être conduite à une température comprise entre environ 0° et environ 100 °C mais on donne la préférence à des températures de l'ordre de 70° à 90 °C environ. La pression utilisée est usuellement juste suffisante pour maintenir le mélange réactionnel à l'état liquide au cours de la polymérisation, bien qu'on puisse éventuellement appliquer des pressions supérieures allant par exemple jusqu'à environ 70 bar. La réaction de polymérisation peut être effectuée par charges séparées ou dans un procédé continu à circulation jusqu'à ce que le polymère ait un poids moléculaire dans la gamme désirée. On obtient de bons résultats en utilisant une concentration en catalyseur d'environ 0,1 % à 2 % en poids relativement au poids du monomère polymérisable. La concentration du monomère polymérisable dans le véhicule

réactionnel peut varier largement selon les conditions réactionnelles et elle va usuellement d'environ 2 à 50 % en poids, de préférence d'environ 2 à 10 % en poids relativement au poids du véhicule.

Le véhicule organique utilisé dans la préparation des cires polymères selon l'invention directement à partir du ou des monomères désirés peut être un alcane ou un cycloalcane aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane ou le cyclohexane, ou un composé aromatique hydrogéné comme le tétrahydronaphtalène ou le décahydronaphtalène, ou une paraffine ou un mélange de paraffines liquides de poids moléculaire élevé, liquides à la température de la réaction, ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, etc ou un composé aromatique halogéné comme le chlorobenzène, le chloronaphtalène ou l'orthodichlorobenzène. La nature du véhicule est l'objet de variations considérables mais le véhicule utilisé doit être liquide dans les conditions de la réaction. La préparation de la cire polymère par synthèse directe s'effectue ordinairement par simple mélange des constituants du mélange de polymérisation, et il n'est pas besoin d'un supplément de chaleur à moins qu'on ne désire effectuer la polymérisation à une température élevée. On introduit séparément ou en mélange avec la charge de monomère de l'hydrogène ou un autre agent de transfert de chaîne approprié pour régler la masse moléculaire de la cire polymère. En général, on utilise des quantités d'hydrogène ou autre agent de transfert de chaîne d'au moins 0,1 %, de préférence 1 % à 10 % environ relativement à la charge de monomère.

Les cires synthétiques non-émulsionnables selon l'invention ont une grande utilité dans de nombreuses applications comme les compositions de cire, les enduits protecteurs, etc. Toutefois il est également désirable pour de nombreuses applications de disposer d'une cire synthétique facile à émulsionner possédant de bonnes caractéristiques d'écoulement à l'état fondu. Les cires synthétiques selon l'invention peuvent être rendues émulsionnables par réaction avec l'oxygène à une température comprise entre environ 100° et 200 °C jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit soit de l'ordre d'environ 2 à 20 et, de préférence, de 5 à 15. Les cires émulsionnables ont généralement des propriétés analogues aux cires non-émulsionnables sauf qu'elles sont un peu moins dures et ont un point de fusion et une viscosité à l'état fondu un peu plus élevés. Cet aspect de l'invention est illustré par les exemples 7 à 9 suivants.

La préparation de cires synthétiques typiques selon l'invention et leur application à titre d'enduits sont illustrées par les exemples suivants qui sont purement illustratifs et non limitatifs de l'invention.

*Exemple 1.* — Comme il a été dit les cires polymères nouvelles selon l'invention peuvent être préparées directement à partir du ou des monomères

désirés en présence d'hydrogène. A titre d'illustration, on prépare divers polymères dans un autoclave basculant de quatre litres. Le catalyseur est un mélange équimolaire de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  et de  $\text{TiCl}_3$  qu'on ajoute au solvant dans une boîte sèche et qu'on transfère dans l'autoclave. On envoie en quantité mesurée les monomères dans l'autoclave sous forme de liquides sous pression. On utilise de l'hydrogène pour régler la masse moléculaire et on effectue la polymérisation à 85 °C pendant 4 heures. On envoie à l'aide d'une pompe de

l'alcool isobutylique dans l'autoclave pour arrêter la réaction et on traite le copolymère en le lavant à l'alcool isobutylique chaud. On utilise un mélangeur de Waring pour assurer un bon contact du polymère et de l'alcool. On filtre la cire de polymère, on la lave à l'aide d'alcool méthylique et on la sèche dans une étuve à air à 50 °C. Le produit final est une poudre fine. Les rendements et diverses propriétés d'un certain nombre de cires de copolymères de propylène et de 1-butène sont indiqués au tableau suivant.

TABLEAU I

Catalyseur		Solvant		Monomères		Pression d'hydrogène	Rendement	1-butène	Viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C	Densité (ASTM D1505)	F
$\text{Et}_2\text{AlCl}$	$\text{TiCl}_3$	Essence minérale	n-heptane	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_8$						
g	g	ml	ml	g	g	bars	g	% en poids			°C
2,02	2,58	920	—	276	184	2,8	417,0	40,0	0,26	0,892	125
4,04	5,16	1 160	—	552	368	4,2	938,0	55,0	0,22	0,889	112
4,04	5,16	920	—	276	184	2,1	445,0	53,0	0,39	0,889	114
2,02	2,58	—	920	230	230	2,1	490,0	60,0	0,35	0,891	120
2,02	2,58	—	920	385	95	2,1	452,0	26,0	0,36	0,896	114

*Exemple 2.* — On prépare une cire polymère contenant 35 % en poids de 1-hexène et 65 % en poids de propylène par le procédé de l'exemple 1. On charge 270 g de propylène et 180 g de 1-hexène dans l'autoclave et on effectue la polymérisation sous une pression d'hydrogène de 2,8 bar. Le rendement est de 420 g de cire polymère ayant une viscosité à l'état fondu de 1 500 cPs à 190 °C, un point de fusion de 125 °C et une viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C de 0,29.

*Exemple 3.* — On a utilisé le procédé général suivant pour préparer les résines de grande masse moléculaire à l'aide desquelles on prépare les cires polymères nouvelles à bas point de fusion selon l'invention et, à titre de comparaison, une cire de polypropylène préparée selon l'ancienne technique.

On charge un autoclave à haute pression d'une capacité de 250 ml au moyen de 1,5 g d'aluminium-triéthyle et 1,85 g de trichlorure de titane finement divisé dispersé dans 80 ml d'hexane. On purge le système au moyen de propylène et on ajoute la charge de monomère (30 à 70 g), après quoi on scelle l'autoclave et on le chauffe à 70 °C pendant 4 heures. On refroidit l'autoclave et on en enlève le contenu. On isole le polymère par lavage du mélange réactionnel au moyen d'éthanol absolu suivi de séchage à 50 °C dans une étuve à circulation d'air.

La polymérisation du propylène par le procédé ci-dessus donne un produit ayant une viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C de 2,3 à 2,6 et un point de fusion de 157-165 °C. On soumet un échantillon de ce polymère à une modification thermique par chauffage à 350 °C

pendant 1 heure sous vide de manière à obtenir du polypropylène cireux ayant une viscosité inhérente de 0,31 dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C. Le point de fusion de cette cire déterminé par la disparition de la biréfringence sous microscope à platine chauffante est de 167 °C. Le point de turbidité d'une solution à 2 % de la cire dans de la paraffine fondant à 48,9 °C est de 103 °C.

On prépare un copolymère de 1-hexène et de propylène par le procédé ci-dessus en utilisant 54 g de 1-hexène et 24 g de propylène. Le rendement en copolymère de masse moléculaire élevée est de 86 %. Le polymère obtenu, dont la viscosité inhérente est de 2,5 dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C est modifié par voie thermique par chauffage à 350 °C pendant 1 heure ce qui donne une cire polymère ayant une viscosité inhérente de 0,33 dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C. Le polymère est complètement fondu à 140 °C, possède un indice d'acide de zéro et un point de turbidité dans la cire de paraffine de 35 °C. D'une manière analogue, on peut préparer des cires polymères contenant 30 % en poids de 1-butène et 70 % en poids de 1-hexène.

*Exemple 4.* — On prépare un copolymère à partir de 6,7 g de 1-hexène et de 24 g de propylène par le procédé décrit à l'exemple 4. Il se produit 27,6 g de copolymère de masse moléculaire élevée ayant une viscosité inhérente de 2,27 à 145 °C dans le tétrahydronaphtalène. On chauffe le polymère à 350 °C sous vide, pendant 1 heure, de manière à réduire sa viscosité inhérente à une valeur de 0,45. La cire ainsi obtenue possède un point de fusion de 149 °C et un point de turbidité dans la cire de paraffine de 83 °C. Ce point de

turbidité est inférieur de 20 °C à celui de la cire de polypropylène et montre clairement la compatibilité supérieure des cires nouvelles selon l'invention.

**Exemple 5.** — On copolymérise 80 parties en poids de propylène avec 15 parties en poids de 1-hexène et 5 parties en poids de 1-butène par le procédé décrit dans l'exemple 4. Au bout de 4 heures à la température de la réaction on obtient une conversion sensiblement complète des monomères et on isole 94 parties de polymère solide. On chauffe 50 parties de ce polymère pendant 10 minutes à 400 °C sous vide. Le polymère circulaire ainsi obtenu possède une densité de 0,90, une dureté à la pénétration de 3 et une viscosité inhérente de 0,47 dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C; le point de turbidité dans la paraffine solide est de 80 °C.

**Exemple 6.** — On peut rendre émulsionnables les cires non-émulsionnables selon l'invention par réaction avec l'oxygène dans des conditions déterminées. Ainsi, on fond 50 g du copolymère d'hexène-propylène décrit à l'exemple 4 dans un ballon de 150 ml à deux tubulures contenant un insufflateur d'air et un agitateur. On maintient le produit fondu à 145 °C pendant 8 heures en insufflant de l'air à raison de 55 ml/mn. La cire ainsi obtenue possède un indice d'acide de 7,8 et peut être émulsionnée dans l'eau à l'aide de stéarate de sodium à titre d'agent tensio-actif de manière à obtenir une solution stable. Appliquée sur des carreaux pour sol, cette émulsion donne un enduit lisse et très brillant ayant d'excellentes caractéristiques de lustrage.

**Exemple 7.** — On place 50 g d'une cire copolymère contenant 70 % en poids de 1-butène et 30 % en poids de propylène, ayant une viscosité inhérente de 0,42 dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C et un indice d'acide de zéro dans un microautoclave de 300 ml avec 0,25 g de peroxyde de dibutyle tertiaire. On ferme hermétiquement l'autoclave sous une pression de 3,5 bar d'air et on chauffe à 140 °C pendant 20 heures en agitant. Le produit

est une cire dure jaune clair ayant un indice d'acide de 4,4 et une viscosité inhérente de 0,32. Le mélange fondu obtenu par fusion avec 10 % d'oléate de morpholine et 5 % de lauryl-sulfate de sodium en poids peut être dispersé dans l'eau chaude avec agitation rapide en donnant une émulsion laiteuse stable après refroidissement à la température ambiante.

**Exemple 8.** — On chauffe à 145 °C dans un ballon à fond rond contenant 1,0 g de 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butyl-peroxy-hexane, 100 g d'une cire copolymère contenant 42 % en poids de 1-butène et 58 % en poids de propylène, ayant un indice d'acide de zéro et une viscosité à l'état fondu de 3 000 cPs à 190 °C. Le ballon est muni d'un agitateur et d'un tube de dispersion d'air. On fait passer dans le mélange à 140-160 °C pendant 6 heures un lent courant d'air puis on verse la cire dans le ballon et on laisse refroidir. La cire ainsi obtenue possède une viscosité à l'état fondu de 1 200 cPs à 190 °C, une dureté de 4,2 (100 g/25 °C/5 s) et un indice d'acide de 17,3. Elle est facilement émulsionnable dans l'eau chaude par le procédé de l'exemple 7. Elle manifeste une meilleure adhérence quand on l'applique en mince couche sur une feuille de papier et d'aluminium.

**Exemple 9.** — On prépare par le procédé suivant plusieurs cires de copolymère de 1-butène dans lequel le comonomère est une alpha-monooléfine aliphatique à chaîne droite.

On place dans un autoclave en acier inoxydable sous atmosphère d'azote sèche 1,0 g d'un catalyseur préparé à l'aide d'un mélange équimolaire de trichlorure de titane et de chlorure d'aluminium-diéthyle. On charge l'autoclave à l'aide d'environ 10 ml des monomères polymérisables et on met sous une pression d'hydrogène de 21 bar. On entretient une température de réaction de 70 °C, en agitant pendant 4 heures, après quoi on refroidit et on détend l'autoclave. On lave le polymère au moyen d'isobutanol chaud, et on le sèche dans une étuve à air. Le tableau suivant montre les propriétés de divers polymères préparés par le procédé ci-dessus.

TABLEAU II

Butène-1	Hexène-1	Dodécène-1	Pentène-1	Rendement g/g du catalyseur	Viscosité à l'état fondu à 190 °C	Densité (ASTM D1505)	F
g	g	g	g		cPs		°C
65	5	—	—	85	16 000	0,90	110
55	15	—	—	92	3 000	0,89	90
65	—	—	5	88	9 500	0,90	108
60	5	—	5	88	4 600	0,89	102
65	—	5	—	93	5 500	0,89	103

**Exemple 10.** — Les cires polymères nouvelles selon l'invention sont des matières d'enduisage particulièrement intéressantes et peuvent être appliquées sous forme d'enduit sur un certain

nombre de substrats comme le papier, des aliments, etc. Un procédé particulièrement efficace à cette fin est « l'enduisage par nappe ». A titre d'illustration, on charge dans le réservoir d'une

machine conçue pour ce type d'enduisage 22,7 kg d'une cire de copolymère de propylène et de butylène contenant approximativement 60 % en poids de 1-butène et ayant une densité de 0,89 et une viscosité à l'état fondu de 3 200 cPs à 190 °C. On fond le polymère dans le réservoir et on porte sa température à 192 °C. On l'envoie alors à l'aide d'une pompe dans une tête de pulvérisation qui fournit une nappe de cire fondue d'environ 30 cm de large et 0,125 mm d'épaisseur. La nappe de cire tombe directement dans un collecteur et est renvoyée dans le réservoir sauf quand on fait passer un objet dans la nappe. Les objets à enduire sont placés sur des bandes ou cylindres mobiles et passent rapidement à travers la nappe. La cire fondue est refroidie sensiblement dès qu'elle entre en contact avec l'objet solide et est usuellement à une température inférieure à son point de fusion. Si on désire un refroidissement plus rapide on utilise un enduiseur par aspersion. Les enduits sur tranches de bacon sont faits par le procédé suivant.

On fait passer un carton d'environ 15 × 30 cm à travers une nappe de cire fondue, comme il est décrit ci-dessus. On obtient ainsi un enduit mince et uniforme de cire à la surface du papier. On place alors 22 g de bacon en tranches sur la surface enduite du carton et on fait passer l'ensemble dans la nappe. On obtient ainsi un enduit lisse, tenace et transparent qui enveloppe complètement le bacon. Après refroidissement, l'enduit peut être enlevé de l'emballage en le détachant du bacon sous forme d'une seule pellicule continue.

On obtient des résultats similaires avec d'autres aliments, tels que poulets, tranches de jambon, etc. Cette technique donne également d'excellents enduits tenaces sur d'autres substrats, tels que tournevis, écrous, boulons, ciseaux, etc. Dans ce cas les objets peuvent être plongés dans le réservoir de cire fondue ou passés dans la nappe directement ou sur des plateaux ou des cartons.

Les cires synthétiques préparées conformément à l'invention ont une utilité exceptionnelle, étant donné qu'elles combinent la dureté avec une très faible viscosité à l'état fondu et sont, par conséquent, d'un intérêt considérable dans les applications à l'enduisage, les vernis, etc., en particulier, quand une cire à point de fusion inférieure est nécessaire. Ainsi, comme on l'a déjà dit, la couleur de certaines encres d'imprimerie sur le papier tend à l'altérer à une température supérieure à 150 °C et le maintien d'un produit fondu à de telles températures pendant des périodes prolongées provoque l'oxydation d'une cire conduisant au développement d'une odeur désagréable et à la détérioration des propriétés physiques des enduits. Les cires polymères nouvelles selon l'invention ne présentent pas ces inconvénients, étant donné qu'elles fondent au-dessous de 150 °C.

Comme il est illustré par les exemples décrits ci-dessus, les cires polymères nouvelles selon

l'invention sont compatibles avec une variété de cires naturelles, minérales et synthétiques et peuvent être utilisées pour améliorer la qualité de ces cires en fournissant des compositions présentant des propriétés améliorées. Contrairement aux cires nouvelles selon l'invention, dans leurs mélanges avec la cire de paraffine, la cire de polypropylène tend à cristalliser au sein du produit fondu à des températures inférieures à 100 °C ce qui produit des enduits irréguliers et non uniformes. De plus une installation normale utilisée pour l'enduisage ou l'immersion du carton fonctionne généralement à des températures inférieures à 100 °C pour éviter la formation de bulles de vapeur résultant de l'humidité absorbée par le papier. Les points de fusion inférieurs des cires de polymères selon l'invention en font des cires supérieures à celle de polypropylène.

Dans les opérations de moulage centrifuge, on laisse une cire fondue refroidir dans la cavité d'un moule tournant de manière telle qu'il se forme un objet creux dont les parois sont d'une épaisseur uniforme. Les cires de polyoléfinnes comme le polypropylène peuvent être coulées de cette manière, en donnant des objets moulés ayant un fini superficiel très dur. Toutefois, les objets moulés préparés au moyen de cires de polypropylène, par exemple, tendent à être cassantes et se briser au choc. La ténacité de ces moulages peut être réduite en mélangeant la cire avec des additifs, tels que de la cire de paraffine mais, quand la masse fondue est refroidie au-dessous de 100 °C, la cire de polypropylène tend à cristalliser au sein de la masse fondue en donnant un produit manquant d'homogénéité. Les cires polymères nouvelles selon l'invention, comme on l'a dit, sont extrêmement compatibles avec la cire de paraffine même à des températures inférieures à 100 °C environ.

Les cires selon l'invention peuvent être utilisées en combinaisons avec d'autres cires comme la cire de paraffine, la cire de polyéthylène et d'autres cires naturelles ou synthétiques. Les caractéristiques de faible viscosité à l'état fondu des cires polymères selon l'invention permettent leur facile utilisation comme enduits protecteurs ou feuilles protectrices qui sont appliqués à l'état fondu sur divers substrats comme le papier, les feuilles métalliques, les aliments, etc.

Bien que l'invention ait été décrite de manière très détaillée relativement à certains de ses modes préférés de mise en œuvre, il est bien entendu que des variantes et modifications peuvent être introduites sans qu'on s'écarte pour autant de son cadre et de son esprit.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a principalement pour objets :

1° A titre de produit industriel nouveau, une cire polymère remarquable notamment par les



caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. Elle est constituée par un copolymère de 1-butène ou de propylène avec une alpha-mono-oléfine aliphatique à chaîne droite contenant au moins 3 atomes de carbone, ladite cire polymère ayant une densité inférieure à 0,93, un point de fusion inférieur à 150 °C, un indice d'acide d'environ zéro et une masse moléculaire supérieure à environ 3 000, mais ne dépassant pas 8 000 environ;

b. La densité de la cire est d'au moins 0,86 et son point de fusion d'au moins 80 °C;

c. Ledit point de fusion est d'environ 110° à 125 °C;

d. Ladite cire est un copolymère de 1-butène et de propylène contenant environ 40 % en poids de 1-butène et ayant une densité d'environ 0,892, un point de fusion d'environ 125 °C, un indice d'acide sensiblement nul et une viscosité inhérente dans le tétrahydronaphtalène à 145 °C d'environ 0,26.

2° Un procédé de préparation d'une cire synthétique selon 1° à partir d'un polymère hydrocarboné cristallisé ayant une densité inférieure à 0,93 et une masse moléculaire d'au moins 20 000, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. On chauffe le polymère hydrocarboné cristallin en l'absence d'air à une température comprise entre 250° et 500 °C, pendant une période ne dépassant pas 10 heures et suffisante pour réduire la masse moléculaire dudit polymère hydrocarboné cristallin à une valeur supérieure à 3 000 mais ne dépassant pas 8 000;

b. Le chauffage est effectué à une température comprise entre 300° et 450 °C;

c. Le polymère cristallin est un copolymère de 1-butène avec une alpha-mono-oléfine aliphatique à chaîne droite ayant au moins 3 atomes de carbone;

d. Le polymère cristallin est un copolymère du propylène avec une alpha-mono-oléfine aliphatique à chaîne droite ayant au moins 4 atomes de carbone;

e. Ledit copolymère hydrocarboné cristallin est :

Un copolymère de 1-butène et de propylène;

Un copolymère de propylène et de 1-hexène;

Un copolymère de 1-butène et de 1-hexène;

f. On polymérise du 1-butène avec une alpha-mono-oléfine aliphatique à chaîne droite différente contenant au moins 3 atomes de carbone ou du propylène avec une alpha-mono-oléfine aliphatique à chaîne droite, contenant au moins 4 atomes de carbone, ladite polymérisation étant effectuée à une température comprise entre 0 et 100 °C à l'aide d'un mélange catalytique formé essentiellement de dichlorure d'aluminium-éthyle et de trichlorure de titane en présence d'hydrogène jusqu'à obtention d'un polymère ayant une masse moléculaire supérieure à 3 000 mais ne dépassant pas 8 000.

3° Un procédé de production d'une cire synthétique émulsionnable consistant à faire réagir une cire polymère non-émulsionnable tel qu'indiquée sous 1° avec de l'oxygène à une température comprise entre environ 100° et 200 °C jusqu'à obtention d'un produit ayant un indice d'acide compris entre 2 et 20 environ;

4° A titre de produit industriel nouveau, une cire polymère émulsionnable identique à celle fabriquée par le procédé selon 3°.

Société dite :

EASTMAN KODAK COMPANY

Par procuration :

Cabinet LAVOIX



L3 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

Full Text

ACCESSION NUMBER: 64:4975 CA  
ORIGINAL REFERENCE NO.: 64:927a-b,928a  
TITLE: Low-melting polymer waxes  
INVENTOR(S): Guillet, James E.; Coover, Harry W., Jr.  
PATENT ASSIGNEE(S): Eastman Kodak Co.  
SOURCE: 8 pp.  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Unavailable  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
FR 1396054		19650416	FR	

PRIORITY APPLN. INFO.: US 19630502

AB Cryst. copolymers (mol. wt.  $\geq 50,000$ , d.  $< 0.93$ ), prepd. from 1-butene or propylene and a 1-alkene (contg.  $\geq 3$  C atoms), are heated at  $300-450^\circ$  in the absence of air for  $\leq 10$  hrs. to give cryst. polymer waxes, m.  $80-150^\circ$ , d.  $0.86-0.92$ , mol. wt.,  $3500-8000$ , which can be used as protective coatings; the prepd. waxes can be treated with O at  $100-200^\circ$  to give emulsifiable waxes, acid no. 5-15. Thus, 6.7 g. 1-hexene is copolymerized with 24 g. propylene to give 27.6 g. copolymer which is heated, in vacuo, 1 hr. at  $350^\circ$  to give a wax, m.  $149^\circ$ , cloud point (in paraffin wax)  $83^\circ$ , which is  $20^\circ$  lower than the cloud point of polypropylene wax.